

УДК 543.423

НОВЫЙ ПРИБОР «АСТИВА-М» ДЛЯ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ (ИСП-АЭС): ЭФФЕКТИВНОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СПЕКТРАЛЬНОЙ ИНФОРМАЦИИ С ПОМОЩЬЮ МУЛЬТИЛИНЕЙНОГО АНАЛИЗА

Ж.-М.Мерме, А.Конье, С.Веласкез*, С.Лебуй**

Фирма «Spectroscopy Forever»

624 Chemin du Columbier, 01390 Tramoyes, France

jeanmichel.mermet@wanadoo.fr

**Фирма HORIBA Jobin Yvon*

16-18 rue du Canal, 91165 Longjumeau, France

agnes.cosnier@jobinyvon.fr

Поступила в редакцию 25 апреля 2007 г.

При разработке нового прибора для ИСП-АЭС встала необходимость эффективного учета всей имеющейся информации. Например, использовать мультилинейный анализ, т.е. одновременно проводить измерение интенсивности нескольких спектральных линий каждого определяемого элемента, что позволяет избежать неожиданных спектральных наложений и повысить достоверность результатов.

Ключевые слова: атомно-эмиссионная спектроскопия, мультилинейный анализ, правильность

Мерме Жан-Мишель - руководитель фирмы Spectroscopy Forever (France).

Конье Аньес - сотрудник фирмы HORIBA Jobin Yvon (France).

Веласкез Себастьян - сотрудник фирмы HORIBA Jobin Yvon (France).

Лебуй София - сотрудник фирмы HORIBA Jobin Yvon (France).

Введение

Традиционным способом определения содержания какого-либо элемента методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-АЭС) является выбор линии соответствующей интенсивности и свободной от спектральных наложений. Если природа и концентрации матричных элементов более или менее постоянны, то при этом нет опасности неожиданных спектральных наложений и выбор по одной линии на элемент представляется вполне оправданным.

Однако в сложной матрице с широко изменяющимся составом риск спектральных наложений значителен, что может привести и приводит на практике к ошибкам при определении содержания примесного элемента по одной линии. Использование многоканальных детекторов на базе приборов с зарядовой связью (ПЗС) или с инъекцией заряда (CID) позволяет многократно увеличить объем учитываемой информации по сравнению с детекторами на базе фотоумножителей (ФЭУ), которые по определению одноканальны. Таким образом, становится возможным регистрировать полные спектры элементов в УФ и ви-

димом диапазонах спектра и использовать для вычисления концентрации не одну, а многие чувствительные спектральные линии каждого определяемого элемента.

Основы мультилинейного анализа

Принцип мультилинейного анализа был применен фирмой HORIBA Jobin Yvon при разработке нового прибора ACTIVA-M для ИСП-АЭС. В этом приборе, собранном по схеме Черни-Турнера с голографической решеткой 4343 штриха/мм, используется мегапиксельный ПЗС-детектор со спектральным окном 8 нм и постоянным во всем спектральном диапазоне разрешением менее 10 пм. Последовательное наложение спектральных окон позволяет регистрировать спектр в диапазоне 120–800 нм [1].

В то же время мультилинейный анализ не может быть осуществлен эффективно без дополнительных инструментов, облегчающих выбор линий и обеспечивающих статистическую обработку результатов. С этой целью разработаны две соответствующие программы, а именно M.A.S.T.E.R. (Multi-line Analysis, Selection Tool for Enhanced Reliability) и S.O.S. (Statistical Outliers Survey).

Из-за отсутствия специализированных таблиц спектральных линий, ориентированных на ИСП-АЭС, выбор аналитических линий до сих пор основан на приготовлении синтетических модельных растворов, имитирующих состав матрицы. Анализ многочисленных образцов и регистрация профилей спектральных линий представляют сами по себе сложную и длительную работу. Мультилинейный анализ становится еще более сложным. С целью решения этой проблемы фирмой HORIBA Jobin Yvon разработана электронная база данных с двойным доступом: набор одноэлементных спектров элементов, полученных при стандартных условиях и спектроскопическая база данных, содержащая длины волн, чувствительности, пределы обнаружения, ширины линий и значения фона. Более 50000 линий включено в эту базу вместе с соответствующими спектроскопическими данными. Более подробная информация была опубликована ранее [2].

Пользователь начинает работу, определяя список элементов и их приблизительное ожидаемое содержание. Затем программа M.A.S.T.E.R., с учетом введенных пользователем критериев спектральных наложений, осуществляет предварительный подбор аналитических линий путем исключения влияния наложений при высокой концентрации мешающего элемента и низкой

концентрации аналита, т.е. в наихудших возможных условиях.

После формирования списка линий в M.A.S.T.E.R. предусмотрена возможность показа спектральных окон для каждой линии, включающих одноэлементный спектр аналита и линии мешающих элементов вблизи. Дополнительно показывается спектр холостой пробы, позволяющий провести интерактивную процедуру коррекции фона. Вывод на экран дает возможность принять окончательное решение о принятии или отклонении линии. Затем выбранные линии и точки измерения фона экспортируются для автоматической установки параметров аналитической методики и параметров работы прибора.

После определения концентрации по каждой выбранной линии данного элемента программа S.O.S. проводит статистический анализ с целью выявления отклоняющихся значений (выбросов). Оставшиеся после удаления выбросов концентрации усредняются для обеспечения надежного результата [3].

Применение программ M.A.S.T.E.R. и S.O.S. будет проиллюстрировано на примере определения ниобия в низколегированных сталях. Это типичный пример меняющейся в широких пределах концентрации мешающих элементов, вызывающих неожиданные отклонения: положительные при наложениях на аналитическую линию или отрицательные, если влияние сказывается на уровне фона. Повторение измерений с другой позицией фона возможно, но требует дополнительного времени и тщательной проверки. Поэтому концепция мультилинейного анализа оправдывает себя при наличии вспомогательного инструментария в виде программ M.A.S.T.E.R. и S.O.S.

Как указано выше, все, что должен сделать аналитик – это составить список элементов и диапазоны их содержаний (табл. 1). С помощью программы M.A.S.T.E.R. далее выбирают линии Nb, наиболее подходящие для диапазона 1–10 мг/л и свободные от наложений мешающих элементов в их наивысших концентрациях.

Окончательный выбор линий, чувствительность и критерии фильтрации мешающих влияний остаются за пользователем. Каждая выбранная линия выводится на дисплей, где показывается синтезированный спектр 1 мг/л Nb с наложением спектров мешающих элементов в наивысших концентрациях. Это позволяет пользователю проверять правильность выбора линий и точек измерения фона для данной методики (рис. 1).

Таблица 1

Список элементов и диапазоны содержания (C_{low} и C_{high}) для анализа серии образцов низколегированной стали

Элемент	Содержание, мг/л	
	Минимальное - C_{low}	Максимальное - C_{high}
Al	0,15	15
As	0,5	20
B	0,05	4
Co	0,5	7.5
Cr	0,2	20
Cu	0,5	50
Fe	4800	5000
Mn	0,3	75
Mo	0,5	20
Nb	1	10
Ni	0,5	50
P	0,1	20
S	0,5	1.25
Si	1	50
Sn	0,4	0.5
Ti	0,25	10
V	0,2	5
W	0,5	5
Zr	0,25	10

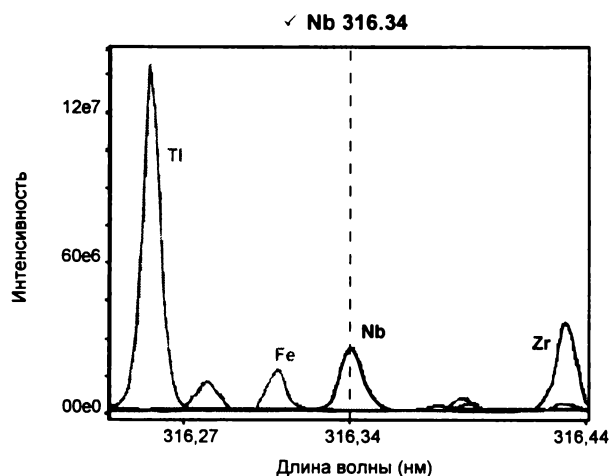


Рис.1. Для измерений принята линия Nb 316,340 и установлены точки измерения фона

Кроме того, другие линии, не вошедшие в окончательную выборку, также могут быть просмотрены на экране для четкого понимания принципов их отбора программой M.A.S.T.E.R. (рис. 2).

Шесть линий Nb вошли в окончательную выборку из более чем 1000 линий Nb, содержащихся в базе данных. Аналогичная процедура применяется ко всем элементам.

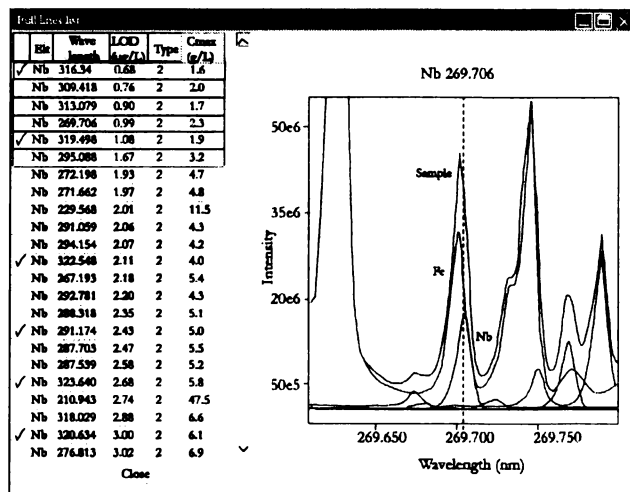


Рис.2. Линия Nb 269,706 отклонена из-за наложения спектральной линии Fe

После проведения анализа концентрации проверяются с помощью программы S.O.S. на основе статистического теста ANOVA с целью выявления выбросов. Уровень доверительной вероятности устанавливается пользователем (в данном примере - 95%). Чтобы проиллюстрировать работу S.O.S., в один из образцов добавили 200 мг/л Мо, что в 10 раз превышает максимальную концентрацию этого элемента, установленную ранее. Результаты, приведенные в табл. 2, показывают, что две линии автоматически отброшены: 230,208 нм - из-за наложения линии Мо и 295,088 нм - из-за наложения линии Мо на точку измерения фона. По остальным линиям вычисляется единственная достоверная концентрация для каждого элемента.

Таблица 2

Иллюстрация оценки выбросов программой S.O.S

Линия Nb, нм	Проба + 200 мг/л Мо	
	Содержание, %	Ожидаемое содержание, %
230,208	0,05642	0,0290
295,088	0,02491	0,0290
316,340	0,02929	0,0290
319,498	0,02956	0,0290
320,634	0,02855	0,0290
321,560	0,02697	0,0290
Среднее	0,0286	0,0290
СКО	0,0016	

Из табл. 2 видно, что мультилинейный анализ легко справляется с неожиданными спектральными наложениями с помощью анализа выбросов. При изменении состава матрицы или диапазонов содержания возможно повторное применение программы M.A.S.T.E.R.

диапазонов содержания возможно повторное применение программы M.A.S.T.E.R.

Выводы

В заключение можно сказать, что, наряду с прибором на базе наиболее современной технологии детектирования спектрального сигнала, программы обработки данных изменяют способ

создания аналитических методик, давая пользователю экспертную базу знаний и возможность наиболее полного использования всей имеющейся информации. Наряду с отличными рабочими характеристиками прибора и легкостью выполнения операций пользователь получает дополнительный инструмент для обеспечения высокого качества результатов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Mermet J.M. / Design criteria for ICP spectrometry using advanced optical and CCD technology / J.M. Mermet, A. Cosnier, Y. Danthez, C. Dubuisson, E. Fretel, O. Rogyrieux, S. Vllasquez // Spectroscopy. 2005. № 20 (2). P. 60-68.
2. Danthez Y. / A dedicated spectra database for multiline selection in ICP-AES. / Y. Danthez, C. Dubuisson, E. Fretel, J.M. Mermet, O. Rogyrieux // Spectroscopy.

2005. Special issue: Applications of ICP and ICP-MS techniques for today's Spectroscopists. P. 14-21.
3. Mermet J.M. Multiline analysis: a key technique to enhance reliability in ICP-AES / J.M. Mermet, A. Cosnier, E. Fretel, S. Vllasquez, A. Grigoriev, C. Dubuisson // Spectroscopy. 2005. Special issue: Applications of ICP and ICP-MS techniques for today's Spectroscopists. P. 34-41.

* * * * *

NEW ICP-OES INSTRUMENT «ACTIVA-M»: EFFECTIVE USING OF SPECTRAL INFORMATION WITH MULTILINEAR ANALYSIS

J.-V. Mermet, A. Cosnier, S. Velasquez, S. Lebouil

When starting development of the new device for ICP-AES there was a necessity of an effective account of all available information. For example, to use the multilinear analysis, i.e. simultaneously to make intensity measurements of several spectral lines of each analyte that allows to avoid unexpected spectral interferences and to increase reliability of results.

Keywords: optical emission spectrometry, multilinear analysis, accuracy